ULTRAROTSPEKTREN FESTER DIKARBONSÄUREN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Rudolf Fichter

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

ULTRAROTSPEKTREN FESTER DIKARBONSÄUREN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Rudolf Fichter

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1940

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren A. Hagenbach und M. Wehrli.

Basel, den 21. Mai 1940.

Prof. M. Reinhard
Dekan i. V.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, XIII. Jahrgang, Nr. 4, 1940.

MEINEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0028

Ultrarotspektren fester Dikarbonsäuren

von **Rudolf Fichter.**

Inhalt. Mit einem Prismenspektrometer ist im Wellenzahlbereich 700 bis 3800 cm^{-1} (NaCl- und Quarzprisma) das Absorptionsspektrum von Oxalsäuredihydrat, Malonsäure, Bernsteinsäure und *d*-Weinsäure im festen Zustand gemessen worden. Die sehr dünnen Absorptionsschichten wurden durch Auskristallisieren auf NaCl-Platten hergestellt. Alle vier Substanzen zeigen eine Reihe ausgeprägter Banden, die als innere Schwingungen gedeutet werden. Unter Beiziehung der bekannten Ramanspektren lassen sich die meisten Banden speziellen Normalschwingungen resp. Gruppenfrequenzen zuordnen. Als massgebende Gruppen gelangen zwei- und drei-atomige Modelle zur Anwendung.

I. Einleitung.

§ 1.

Ultrarot- und Ramanspektren von Dämpfen und Flüssigkeiten geben über die Kernschwingungen der Molekeln in ihrem Elektronen-Grundzustand Auskunft. Sie liefern insbesondere Aussagen über die Symmetrie, die Stufen der Schwingungsenergie und über die Bindungsfestigkeiten zwischen den einzelnen Atomen. Wenn die Molekeln Symmetrieeigenschaften aufweisen, so sind Ultrarot- und Ramanspektren voneinander verschieden, so dass zur Strukturanalyse die Kenntnis beider Arten von Schwingungsspektren notwendig ist.

Bei organischen Verbindungen, die im allgemeinen Molekelkristalle bilden, kann man aus den Ultrarotspektren der Kristalle analoge Schlüsse ziehen, wenn man sich auf die Schwingungen der Atome in den Molekeln, die sog. innern Schwingungen, beschränkt. Die Grundfrequenzen dieser innern Schwingungen sind meistens bedeutend höher als die der äussern Schwingungen, d. h. der Schwingungen der Molekeln gegeneinander, und können deshalb spektroskopisch von den letzteren getrennt werden.

Die Untersuchung der Ultrarotabsorption fester Körper ist von besonderem Vorteil bei Substanzen mit Schmelz- und Siedepunkten, die erheblich oberhalb der Zimmertemperatur liegen, wo bei Flüssigkeiten oder Dämpfen infolge sekundärer Wärmestrahlen beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten auftreten.

Über die Ultrarotspektren aliphatischer Karbonsäuren ist noch wenig bekannt. Herman, Hofstadter und Bonner[8][9][17]) haben die Absorption der Dämpfe von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gemessen. Von den Dikarbonsäuren ist lediglich Oxalsäure-dihydrat (Kristalle) von Passerini[48]) und von van Arkel und Fritzius[49]) im Gebiet oberhalb 4450 cm^{-1} untersucht worden. Bei den höheren Homologen dieser Reihe ist das Ramanspektrum bereits sehr gut bekannt (Kohlrausch, Köppl und Pongratz[10]), Peychès[11]), Engler[12]), Edsall[13]), Anand[14]), so dass man hoffen kann, durch den Vergleich mit den Ultrarotspektren die Deutung der gemessenen Frequenzen zu fördern.

II. Methodik.

§ 2. Apparatur.

Das benützte Prismenspektrometer und die Messanordnung sind aus Fig. 1 ersichtlich.

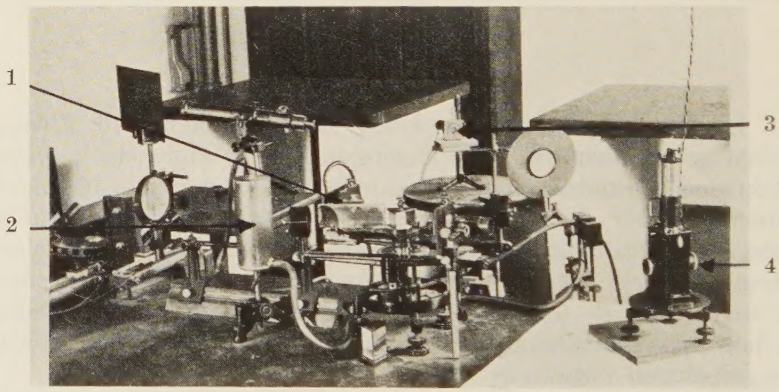


Fig. 1.
1 Eintritts-Spalt. 2 Nernstbrenner. 3 Skalenbeleuchtung. 4 Radiomikrometer.

Das Spektrometer stammt von Schmid & Haensch (Anfertigung der Spälte im Institut) und besitzt bei einem Öffnungsverhältnis 1 : 6,5 eine normale Wadsworth-Spiegelanordnung (Spiegel parallel Prismengrundfläche). An Prismen standen zur Verfügung: 1. Steinsalzprisma, 60°, von 45 mm Seitenlänge und 60 mm Höhe; 2. Quarz-Cornu-prisma, 60°, von 54 mm Seitenlänge und 32 mm Höhe*).

*) Das Ultrarotspektrometer und das Quarzprisma wurden uns in sehr verdankenswerter Weise von den Herren Professoren A. L. Bernoulli und W. Kuhn, Vorstehern der hiesigen Physikal.-chem. Anstalt, zur Verfügung gestellt.

Als Lichtquelle diente ein Nernststift 95 V; 1,5 A im wassergekühlten Gehäuse, der stets erheblich unterbelastet war. Seine Temperatur wurde während der Messungen zeitweise mit einem Pyrometer (Spindler & Hoyer) kontrolliert und auf rund 2200° C gehalten. Als Strahlungsempfänger kam ein Radiomikrometer[51]) hoher Empfindlichkeit (1 HK in 1 m Abstand erzeugt 210 cm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand) in Anwendung. Es wurde in einem Metallgehäuse eingeschlossen und ausserdem noch von einer innenwattierten Holzkiste überdeckt, so dass es gegen alle unerwünschten Temperatureinflüsse recht gut geschützt war. Durch die Aufstellung auf einem erschütterungsfrei montierten Spezialtisch sind alle mechanischen Störungen vermieden worden. Die Distanz der Skala vom Radiomikrometer betrug bei der Spiegelablesung 5 m, die Ablesegenauigkeit (mit Fernrohr) 1 mm. Die Optik ausserhalb des Spektrometers bestand aus 2 Spiegeln von $d = 10$ cm, $f = 19$ cm.

Die absorbierenden Kristalle befanden sich im Strahlengang unmittelbar vor dem Eintrittsspalt. Der in Fig. 1 sichtbare messingene Substanz-halter war zur Vermeidung der Zerstörung der untersuchten Verbindungen (infolge der Konzentration der Wärmestrahlen) mit fliessendem Wasser gekühlt.

Die Angabe der Wellenlängen resp. Wellenzahlen gründet sich auf Dispersionskurven des Apparats, die einerseits aus den bekannten Brechungsindizes von Steinsalz und Quarz berechnet und andererseits mit Hilfe der Banden von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Wasserdampf empirisch bestimmt worden sind. (Absorption von flüssigem C_6H_6 und CCl_4, H_2O-banden der Luft.) Die Übereinstimmung der beiden Methoden ist für das NaCl-prisma gut. Für die Quarzoptik wurde die empirisch gewonnene Dispersionskurve benützt, da sie mit der berechneten nicht genau übereinstimmt.

Die Anwendung eines NaCl-prismas erlaubte, die Messungen bis etwa 15 μ auszudehnen. Im Gebiet von ~ 4—5 μ ist die Dispersion dieses Prismas sehr klein, während die grosse Dispersion von Quarz wegen Intensitätsmangel hier nicht mehr ausgenützt werden kann. Es ist also bei den Resultaten zu beachten, dass im Wellenzahlenbereich 2000—2500 cm^{-1} das Auflösungsvermögen der vorliegenden Apparatur sehr gering ist. Die meisten gefundenen Banden liegen aber im NaCl-gebiet d. h. zwischen rund 5 und 15 μ resp. 670 und 2000 cm^{-1}.

§ 3. Behandlung der Substanzen.

Die untersuchten Verbindungen sind folgende: einerseits die drei ersten Glieder der homologen Reihe

Oxalsäure-dihydrat	$HOOC—COOH \cdot 2\,H_2O$
Malonsäure	$HOOC—CH_2—COOH$
Bernsteinsäure	$HOOC—CH_2—CH_2—COOH$

und andererseits eine entsprechende Dioxysäure

d-Weinsäure	$HOOC—HCOH—HCOH—COOH$

Ihre Herkunft ist folgende:

Oxalsäure-dihydrat, Malonsäure, Bernsteinsäure: Reinstpräparate Scheering-Kahlbaum,
Weinsäure: Präparat Bohny (Basel).

Bei der Auswahl der Substanzen waren zwei Gesichtspunkte massgebend: 1. da es sich stets um möglichst einfache Molekeln handeln soll, ist es gegeben, auf die ersten Glieder einer homologen Reihe und eventuell Abkömmlinge zu greifen. 2. Alle wasserhaltigen Kristalle erfordern spezielle Vorsichtsmassnahmen. Das Kristallwasser hat sich nämlich als besonders störend bei Ultrarotspektren erwiesen. Es kommt dabei nicht nur das eigentliche Kristallwasser und das Konstitutionswasser in Betracht, sondern auch jede andere z. B. minimale oberflächliche Anlagerung von Wasser macht sich in der Absorption stark bemerkbar. Die Oxalsäure und auch alle andern in vorbereitenden Messungen untersuchten wasserhaltigen Kristalle (Seignettesalz, Traubensäure) zeigen eine den äussern Umständen (Temperatur und Feuchtigkeit) stark unterworfene unregelmässige Aufnahme und Abgabe von Wasser, die einerseits gewichtsmässig und andererseits durch zeitlich stark veränderliche Absorption festgestellt wurde. (Ein solches Verhalten mit Beeinträchtigung aller Messungen ist z. B. an Seignettesalz schon mehrfach beobachtet worden, s. Koerner[1]) und Staub[2]).) Besondere Vorsicht ist also bei Oxalsäure geboten. Wasserfreie Oxalsäure nimmt sofort Wasser auf und hätte ebenfalls spezielle experimentelle Vorrichtungen verlangt.

§ 4.

Die Schwierigkeit bestand nun in der Herstellung sehr kleiner Schichtdicken, da erfahrungsgemäss alle organischen Substanzen, insbesondere in fester Form, im Gebiet ihrer Grundschwingungen ausserordentlich stark absorbieren.

Vorversuche an Seignettesalz*) und Weinsäure ergaben jedoch die grossen Schwierigkeiten, Einkristallplatten von genügend grosser Fläche und geringer Dicke herzustellen und zu bearbeiten. Es bestehen hierbei die beiden Möglichkeiten: Schneiden oder Schleifen.

Eine Schneideeinrichtung mit endlosem, rotierendem Seidenfaden erzielte gut erhaltene Platten bis herunter zu einer Dicke von 0,2 mm. Bei dieser Schneidemaschine wird das Wasser in Form von Tröpfchen mit einem Luftstrom auf den Faden geblasen, und der Kristall mit Hilfe einer Schraube sehr langsam gegen den mit einer Lineargeschwindigkeit von ~ 1200 cm/sek. rotierenden Faden geschoben. (Ähnliche Einrichtung beschrieben bei Busch[3]).)

Die Versuche zur Herstellung von Dünnschliffen**) an Seignettesalz scheiterten an der grossen Sprödigkeit und Temperaturänderungsempfindlichkeit des Materials. Der (sehr weiche) Kristall war dabei mit einem kalttrocknenden Kitt (Wasserglas u. a.) auf einer durchlochten Glasplatte befestigt und wurde mit dem (harten) Kitt zusammen mit Hilfe der gewöhnlichen Hartschleifmittel heruntergeschliffen. (Das Loch in der Glasplatte war wegen der nachträglichen Benützung des Kristalls als Absorbens angebracht.) Es konnten auf diese Weise Schliffe von 0,4 mm Dicke hergestellt werden.

Da solche Schichtdicken noch eine viel zu grosse Absorption zeigen, musste eine andere Methode gewählt werden:

Die Verbindungen wurden nach Möglichkeit aus organischen Lösungsmitteln auf polierten NaCl-Platten auskristallisiert. Diese organischen Lösungsmittel bieten 2 Vorteile: 1. sie lösen das Steinsalz nicht in nennenswerten Mengen. 2. Infolge der raschen Verdunstung scheiden sich äusserst feine Kriställchen aus. Bei Weinsäure und Bernsteinsäure (s. Fig. 2) kam Azeton, bei Malonsäure (s. Fig. 3) Äther als Lösungsmittel zur Anwendung. Um sicher den vollen Wassergehalt der Kristalle zu erhalten, wurde Oxalsäure-dihydrat aus Wasser auskristallisiert. Zum Schutz vor Auflösung kann man in diesem Fall die NaCl-Platte mit einer dünnen Zaponlackschicht überziehen. Um die in § 3 beschriebene — z. B. bei Traubensäure beobachtete — unkontrollierbare Wasserabgabe und -aufnahme zu verhindern, lackiert man die Kristallschicht von Oxalsäure oberflächlich noch einmal mit einer sehr

*) Ein grosser Seignettesalzkristall wurde uns in freundlicher Weise von Herrn Prof. Scherrer und Herrn Dr. Busch (ETH. Zürich) geschenkt. Dies sei hier herzlichst verdankt.

**) Hier ist die tatkräftige Mithilfe von Herrn Wahl (Mineral. Institut) bestens zu verdanken.

dünnen Haut. (Durch Abfliessen von verdünntem Lack hergestellt*).)

Durch Variation der Konzentration der Lösung und durch eventuell mehrmaliges Auskristallisieren lässt sich bei allen Substanzen die Schichtdicke in weiten Grenzen variieren. Die mittlere Schichtdicke wurde durch Auswägen festgestellt und betrug:

bei Weinsäure $\sim 10\ \mu$
bei Bernsteinsäure $\sim\ 6\ \mu$
und ähnliche Werte bei Malonsäure.

Da in der Schicht die Kristalle — oft mit relativ grossen Zwischenräumen — getrennt nebeneinanderliegen (s. Fig. 2 und 3), stellen diese Dickeangaben rohe Mittelwerte dar. Von blossem Auge waren die Kriställchen nur als feine Trübung auf der polierten NaCl-Fläche zu erkennen.

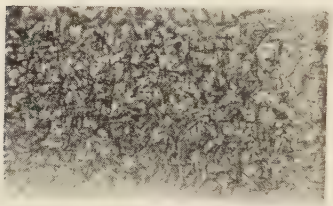


Fig. 2.
Bernsteinsäure (Vergr. = 400).

Fig. 3.
Malonsäure (Vergr. = 60).

Zur Chemie der Kristallisation ist zu bemerken, dass an sich auch Veresterung mit dem Lösungsmittel eintreten kann. Die in Frage kommenden Ester sind jedoch alle flüssig und spielen deshalb hier keine Rolle. Andererseits bildet sich auf der NaCl-Platte sicher stets ein wenig Na-Salz der Säure. Da dies bei der Oxalsäure in relativ starkem Masse der Fall ist, resp. sein kann, (Oxalsäure ist 60mal stärker als Malonsäure!), wurde die Salzbildung durch die beschriebene Lackierung vermieden. Die andern Säuren sind so schwach, dass diese Gefahr kaum vorhanden ist. Ihre Kristalle wurden stets unter dem Mikroskop begutachtet und gefunden, dass es sich in allen Fällen um die Säurekristalle handelte. Der Salzbildung kommt also höchstens ein verschwindender Prozentsatz zu.

*) Diese dünnen Zaponlacküberzüge haben die unangenehme Eigenschaft, im Steinsalzgebiet selbst eine merkliche selektive Absorption zu zeigen. (Laski und Tolksdorf[4])[5]), Barnes und Bonner[6]).) Deshalb war es nicht empfehlenswert, die Kristallschichten auf Kollodiummembranen statt auf NaCl-platten zu erzeugen.

Vom optischen Standpunkt aus ist eine solche Schicht vieler kleiner Kriställchen uneinheitlich, da die Kristalle beliebig orientiert sind und deshalb alle dichroitischen Erscheinungen insgesamt verwischt werden. Erfahrungsgemäss sind allerdings im Ultrarot die Wirkungen des Dichroismus selten stark, und ausserdem zeigte die Betrachtung im Polarisationsmikroskop, dass zum mindesten im sichtbaren Gebiet bei keiner der verwendeten Kristallschichten solche Effekte vorhanden waren. Ferner könnte sich die Reflexion der Kristalle und hauptsächlich ihre eventuelle Abhängigkeit von der Kristallgrösse störend auswirken. Da aber bei jeder Substanz mit 2 bis 3 oder noch mehr vollständig verschieden beschaffenen Schichten (aus verschieden konzentrierter Lösung gewonnen) bei denselben Wellenlängen Absorptionsbanden gefunden wurden, ist ein nennenswerter Einfluss der Reflexion bei den vorliegenden Messungen nicht zu befürchten.

§ 5. Die Messungen.

Bei jedem gemessenen Punkt eines Absorptionsspektrums war die zeitliche Reihenfolge der Ablesungen folgende:

Nullpunkt (Metallklappe) — polierte NaCl-platte ohne Kristalle — polierte NaCl-Platte mit Kristallschicht — Nullpunkt. (Die beiden mittleren Ablesungen wurden beim nächsten Punkt jeweils vertauscht.) Die oft vorhandene konstante Nullpunktswanderung (höchstens 6 mm während einer Messfolge) wurde durch rechnerische Interpolation berücksichtigt. Alle Reflexwirkungen und jede eventuelle Absorption der NaCl-Platten können nicht in das Resultat eingehen.

Es verdient besondere Erwähnung, dass bei den Messungen an Oxalsäure-dihydrat die Vergleichsplatte eine genau gleiche Lackschicht besass wie die Kristallträgerplatte und so der Einfluss des Lacks auf die Absorption eliminiert wurde.

Durch Vorversuche wurde bei jeder Substanz zuerst der Bereich günstigster Schichtdicken festgestellt und dann für die endgültigen Messungen einige möglichst günstige, verschieden dicke Kristallschichten ausgewählt.

Da die Schichtdicke nur ungenügend definiert war und in erster Linie die *Lage* der Absorptionsmaxima ermittelt werden sollte, ist auf eine Berechnung des Absorptionsindex verzichtet worden. Der Quotient aus den Ausschlägen mit und ohne Kristallschicht liefert die Durchlässigkeit

$$D = \frac{I}{I_0} = \frac{\text{durchgelassene Intensität}}{\text{auffallende Intensität}}$$

In Fig. 4 ist eine auf diese Weise gewonnene Kurve dargestellt (Durchlässigkeit von Malonsäure). Die Kreise stellen Messpunkte dar.

Die Spaltbreiten variieren je nach Dispersion und Intensität von 0,1 bis maximal 1 mm. Die üblichen Spaltbreiten in den verschiedenen Bereichen des NaCl-Gebiets sind in Fig. 4 angegeben. Durch geeignete Wahl konnte erreicht werden, dass bei allen endgültigen Messpunkten die Spaltbreite im Masstab der Wellenzahlen von derselben Grössenordnung war. Sie betrug 10—20 cm^{-1}, im ungünstigsten Fall 30 cm^{-1} und ist in allen Kurvenabbildungen beim betr. Spektralgebiete angegeben*).

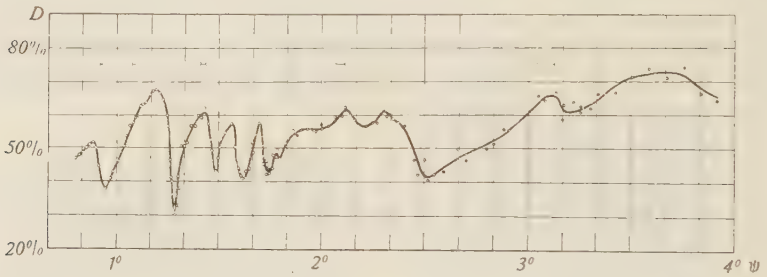


Fig. 4.

Durchlässigkeit D der Malonsäure im NaCl-Gebiet als Funktion des von der Na-D-Linie aus gezählten Winkels ψ. (Beispiel einer Messreihe.) Die Spaltbreiten sind oberhalb der Kurve angegeben. Hohe Frequenzen links in der Figur.

Der durch die Ablese-Ungenauigkeit verursachte prozentuale *Fehler* der einzelnen Ausschlagsmessungen hat im Mittel folgende Werte:

NaCl-Optik: bei 3000 cm^{-1} z. B. 1 mm auf 30 cm also 3,3‰ (ohne Absorbens)
resp. 1 mm auf 20 cm also 5‰ (mit Absorbens)
(diese Angaben entsprechen dem Punkt $\psi = 55'$ in Fig. 4)
bei 1800 cm^{-1} z. B. 1 mm auf 10 cm also 1% (ohne Absorbens)
resp. 1 mm auf 5 cm also 2% (mit Absorbens)
(in Fig. 4 Punkt $\psi = 1^0\,13'$)
bei 1000 cm^{-1} rund 2%

*) Wesentlich weniger günstig lagen die Verhältnisse nur bei Messungen unterhalb 4 μ mit Steinsalzprisma. Da aber hier mit Quarzprisma die Intensität gerade noch ausreichend war, wurden nur Messungen mit letzterem berücksichtigt.

Quarzoptik: oberhalb 3000 cm^{-1} 1‰ bis 5‰
unterhalb 3000 cm^{-1} 5‰ bis 1%

Daraus berechnen sich für die Durchlässigkeit mittlere Fehler von ähnlicher Grösse. Tatsächlich betrug erfahrungsgemäss der prozentuale Fehler der Durchlässigkeit:

im Quarzgebiet: oberhalb 3000 cm^{-1} 1‰—1%
unterhalb 3000 cm^{-1} 1—2%
im NaCl-Gebiet: oberhalb 2000 cm^{-1} 1‰—1%
von 2000 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} 1—2%
unterhalb 1000 cm^{-1} bis 3%

In diesen Angaben über die beobachteten Fehler der Durchlässigkeit sind natürlich nicht nur die durch die Ablesung bedingten, sondern auch die durch die übrige Messanordnung verursachten inbegriffen.

III. Experimentelle Ergebnisse.

§ 6.

In den Fig. 5—8 sind die Absorptionskurven der 4 vermessenen Verbindungen als Funktion der Wellenzahl (in cm^{-1}) aufgetragen. Es zeigt sich sofort, dass gewisse Banden in allen 4 Spektren auftreten und weitgehend denselben Charakter besitzen. Am auffälligsten ist die gute Übereinstimmung der scharfen Banden bei 1700 cm^{-1}. Ebenso typisch ist das meist breite Absorptionsgebiet um ~ 2950 cm^{-1}.

Die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima ν sind in Tabelle 1 (S. 318) mit ihrer Intensität i angegeben. Die Form der Banden ist nicht berücksichtigt. Zur Bestimmung der *Relativ-Intensität* wurde das Verfahren von Schaefer und Kern[7]) benützt.

Da in der vorliegenden Arbeit nur die Durchlässigkeit bestimmt ist, gründen sich hier (in Tab. 1) die Intensitätsangaben auf einen etwas veränderten Ausdruck:

$$i = \log\left(\frac{D_{\max}}{D_{\min}}\right) \Delta\nu \qquad \begin{matrix} i = \text{Intensität} \\ \nu = \text{Wellenzahl} \end{matrix}$$

wo $D_{\min}$ und $D_{\max}$ den Minimalwert der Durchlässigkeit in der Bande und ihren Maximalwert in unmittelbarer Nachbarschaft der Bande bezeichnen und $\Delta\nu$ die Bandenbreite bei der Durchlässigkeit $D = \sqrt{D_{\max} \cdot D_{\min}}$ darstellt.

(Diese Intensitätsdefinition berücksichtigt die „Tiefe" *und* die „Breite" der Bande.) Zu den einzelnen Substanzen ist folgendes zu sagen:

Tabelle 1.

Wellenzahlen ν und Intensität i der Absorptionsmaxima.

Oxalsäure-Dihydrat		Malonsäure		Bernsteinsäure		d-Weinsäure	
$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i	$\nu_{cm^{-1}}$	i
740	0 ?	765 ± 7	0	747 ± 5	0	724 ± 4	3
855 ± 8	3	894 ± 4	6	834 ± 6	4	806 ± 5	1
		987 ± 4	0	918	1	930 ± 10	5
		1070 ± 12	0 ? *b*	1053	1	1022	0 ?
				1150	0 ?	1134	0 ?
		1170	0 ?			1176 ± 2	8 *d*
1192 ± 14	15	1206 ± 7	5	1275 ± 8	2	1243	
		1300	3				
1415 ± 15	0	1410	2	1400 ± 10	3	1335–1410	3 *b*
1546 ± 6	0			1505	0 ?	1587	0 ?
1655–1695	10 *b*	1696	10	1641	10	1703 ± 7	10
1887	0	1943	0 ?	1788	0 ?	1870	0 ?
2085	2					2085	0 ?
2330	0 ?						
2930–3500	32 *d*, *b*	2500–2950	35 *b*	2942	39 *b*	2750–3510	81 *b*
				4000	1		
				4422	0 ?		
				5027	0 ?		

b = breit. *d* = Doppelbande. 0 ? = schwache Bande, nicht genau messbar.

1. *Oxalsäure-dihydrat.* (Fig. 5.)

Die Durchlässigkeit wurde an 3 verschiedenen Schichten gemessen, davon waren 2 oberflächlich noch einmal lackiert. Die 3. Schicht bestand aus viel kleineren Kristallen und zeigte

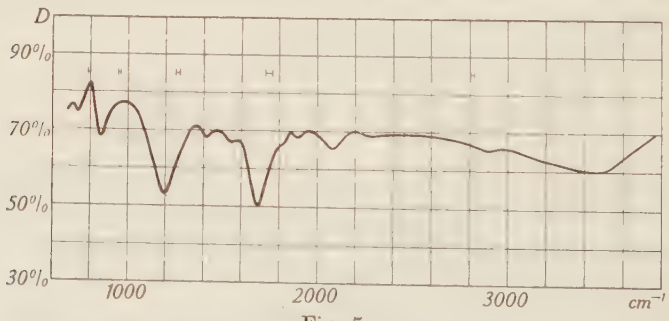


Fig. 5.

Durchlässigkeit D von Oxalsäure-Dihydrat als Funktion der Wellenzahlen (cm^{-1}). Spaltbreiten oberhalb der Kurve angegeben.

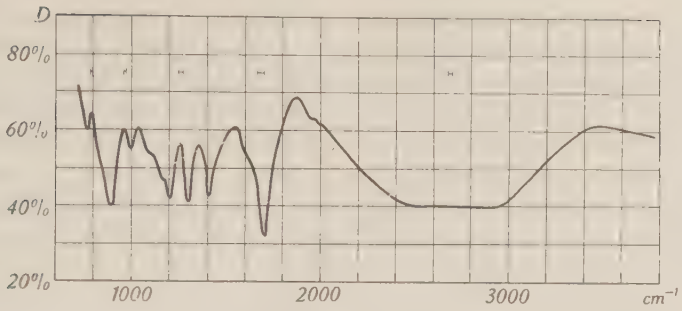


Fig. 6.

Durchlässigkeit D von Malonsäure als Funktion der Wellenzahlen (cm $^{-1}$). Spaltbreiten oberhalb der Kurve angegeben.

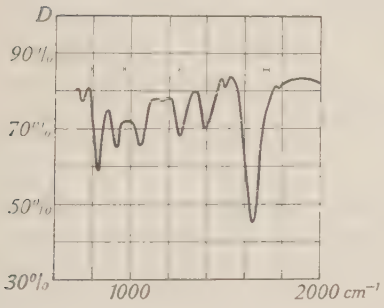


Fig. 7a.

Durchlässigkeit D von Bernsteinsäure als Funktion der Wellenzahlen bis 2000 cm^{-1}. Spaltbreiten oberhalb der Kurve.

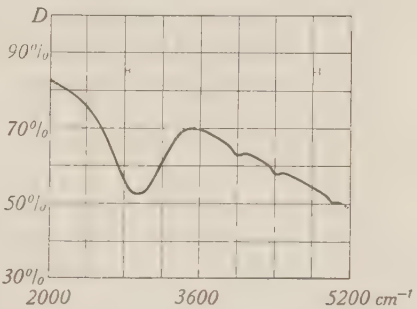


Fig. 7b.

Durchlässigkeit D der Bernsteinsäure als Funktion der Wellenzahlen von 2000 cm^{-1} an. Spaltbreiten oberhalb der Kurve.

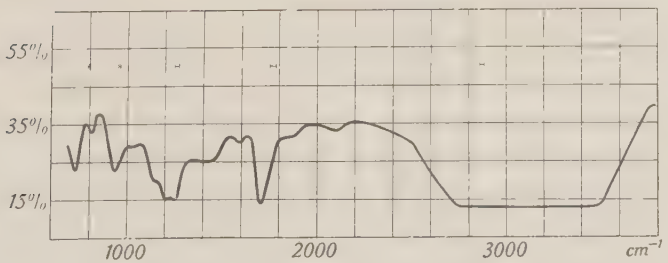


Fig. 8.

Durchlässigkeit D von d-Weinsäure als Funktion der Wellenzahlen (cm^{-1}). Spaltbreiten oberhalb der Kurve angegeben.

auch ohne Lackierung eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Alle Banden von grösserer Intensität als 0 inkl. die Bande bei 1887 cm^{-1} wurden bei allen 3 Schichten gefunden. Die beiden Maxima des Absorptionsgebietes 2930—3500 cm^{-1} kommen nur bei der grösseren Dispersion des Quarzgebietes zum Vorschein.

2. *Malonsäure.* (Fig. 6.)
Der Verlauf der Durchlässigkeit wurde in sehr guter Übereinstimmung an 2 verschieden dicken Schichten festgestellt.

3. *Bernsteinsäure.* (Fig. 7a, 7b.)
Die Absorptionskurve ist im Steinsalzgebiet an 2 verschieden dicken, im Quarzgebiet an 4 verschiedenen Schichten gewonnen. Die Schicht günstigster Dicke zeigte stark abnehmende Durchlässigkeit von 2500 cm^{-1} gegen das sichtbare Gebiet.

4. *d-Weinsäure.* (Fig. 8.)
2 Schichten von verschiedener Dicke ergaben Absorptionsbanden bei denselben Wellenlängen.

IV. Diskussion.

§ 7.

Um ein Schwingungsspektrum vollständig deuten zu können, sollte man eigentlich alle Schwingungsmöglichkeiten des betreffenden Körpers kennen. Bei den vorliegenden Kristallen treten nun verschiedene Vereinfachungen ein. Wie schon in § 1 erwähnt, können wir uns auf die innern Kristallschwingungen beschränken, und diese weichen nicht sehr stark von denjenigen einer freien Molekel ab. Massgebend sind nur die *Normalschwingungen*, da alle andern Schwingungen aus ihnen zusammengesetzt werden können. Ihre Anzahl beträgt bei einem n-atomigen Molekelmodell $3n$—6, bei Malonsäure z. B. 27. Die vorliegenden Molekeln würden also zu äusserst komplexen und schwer lösbaren Problemen führen, wollte man ihre Normalschwingungen bestimmen.

Eine Übersicht der Schwingungen ergibt sich aus folgender Überlegung:

Auch bei komplizierteren Modellen lassen sich auf Grund der Annahme eines Valenzkraft-Systems nach Mecke[43]) die Normalschwingungen in *Valenzschwingungen* und *Deformationsschwingungen* einteilen. Während bei den Valenzschwingungen die Bindungen hauptsächlich gedehnt werden und die endständigen Atome sich in Richtung des Valenzstrichs bewegen, beanspruchen die Deformationsschwingungen die Bindungen in erster Linie auf Biegung und die Bewegung der endständigen Atome erfolgt senk-

recht zur Richtung der Valenz. Da die für die Biegung massgebenden Deformationskonstanten erfahrungsgemäss bedeutend kleiner sind als die Federkonstanten, ergibt sich auch frequenzmässig eine gewisse Separierung, insofern in den höher-frequenten Spektralbereichen von den Grundschwingungen nur die Valenzschwingungen gefunden werden.

Eine andere Möglichkeit, ein Spektrum auch ohne die vollständige Berechnung eines Molekelmodells deuten zu können, ergibt sich daraus, dass in organischen Verbindungen immer wieder die gleichen 2-atomigen Gruppen C—C, C—O, C—H etc. enthalten sind. Von diesen Gruppen ist die Bindungsfestigkeit (Federkonstante f) und infolgedessen — wenn man sie als freie 2-Massenmodelle der Massen m_1 und m_2 auffasst — auch die Frequenz ν bekannt. (Es ist dann $\nu^2 = f/\mu$, wo $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$.)

Die Stärke der Bindung in der Gruppe hängt erfahrungsgemäss nur wenig davon ab, in was für einer Molekel (resp. Kristall) sich die Gruppe befindet. Man kann also stets einen Bereich angeben, in dem nur die Frequenzen einer ganz bestimmten Gruppe vorkommen können. So zeigen z. B. alle Molekeln, die CH-Gruppen enthalten, eine Absorption bei 3000 cm^{-1}; alle die OH enthalten, eine Bande bei 3500 cm^{-1} usw. Wir nennen solche Schwingungen *Gruppenschwingungen* und ihre Frequenzen Gruppenfrequenzen.

Man wird also dazu geführt, das Molekelmodell als ein Konglomerat 2-atomiger Oszillatoren aufzufassen. Diese Vorstellung hat sich als äusserst fruchtbar erwiesen, versagt aber in Bezug auf die Deformationsschwingungen.

Um nun auch die Deformationsschwingungen und mehr Details bei den Valenzschwingungen zu erfassen, kann man so vorgehen, dass nicht nur 2-atomige, sondern *3- und 4-atomige Gruppen* aus der Molekel herausgegriffen und isoliert betrachtet werden. Solche Gruppen lassen sich mit Hilfe des Valenzkraftsystems relativ einfach rechnerisch erfassen. Die Berechtigung zur Zerteilung der Molekel in solche Komplexe ergibt sich bei den vorliegenden Verbindungen aus folgendem: 1. Die schwächste Bindung (kleinste Federkonstante) ist hier die C—C-Bindung. Man darf also näherungsweise die Komplexe, die mit dieser Bindung aneinander gekoppelt sind, für sich getrennt behandeln — also z. B. bei der Weinsäure HOOC—HCOH—HCOH—COOH die Gruppen COOH (zweimal) und HCOH (zweimal). Dazu sei bemerkt, dass überdies in vielen Fällen (insbesondere bei der Weinsäure s. § 14 und Fig. 13) die C—C-Bindungen hauptsächlich auf Biegung und nicht so sehr auf Dehnung beansprucht werden und die Bindung dann infolge der Kleinheit der Deformationskonstante noch weniger

zur Geltung kommt resp. die Frequenzen der Gruppen stört. 2. Die so abgetrennten Komplexe lassen sich noch weiter vereinfachen durch Vernachlässigung von (leichten!) H-Atomen. Ein Teil der Frequenzen der Karboxylgruppe OCOH beispielsweise stimmt recht genau mit denjenigen der Gruppe OCO überein, da das Gerüst der schweren Kerne wenig durch das angehängte H beeinflusst wird. Berücksichtigt man noch das H, so kommt zu den Schwingungen von OCO eine Valenzschwingung, die von der OH-Schwingung nicht stark abweicht, und 2 Deformationsschwingungen (im allgemeinsten Fall, s. Mecke[43]), von deren einer in den folgenden Ausführungen angenommen wird, sie sei im wesentlichen die Deformationsschwingung der Gruppe COH. Analog werden die Frequenzen von HCOH durch solche von HCO und COH angenähert. (In diesem Fall liefert das Gerüst der schweren Kerne CO allein noch keine Deformationsschwingung.)

Die Zerteilung des Modells in 3-atomige Gruppe führt keineswegs dazu, die Zuordnung von Frequenzen zu 2-atomigen Gruppen aufzugeben, denn diese Möglichkeit bleibt stets erhalten. Der Vorteil der 3-atomigen Gruppen beruht auf dem Verständnis der Deformationsschwingungen und gewisser Frequenzaufspaltungen. Es werden im folgenden beide Standpunkte nebeneinander zur Geltung kommen.

Die in den §§ 8—10 gegebene Zuordnung der starken Banden zu den Gruppenfrequenzen geht von der Voraussetzung aus, es handle sich in jedem Fall um Grundschwingungen, d. h. um Änderung der Schwingungsquantenzahl um ± 1. Oberschwingungen (die höheren Quantensprüngen entsprechen) und Kombinationsschwingungen erzeugen stets eine viel schwächere Absorption und sind wahrscheinlich für die auch gemessenen schwachen Banden verantwortlich.

Zum Vergleich mit den Ramanspektren ist zu bemerken, dass Differenzen zwischen Ultrarot-Banden und Raman-Linien normal sind, weil bei der Frequenzvervielfachung infolge Aneinanderkopplung mehrerer gleichartiger Gruppen (z. B. OCO) erfahrungsgemäss immer einerseits Raman-aktivere und andererseits Ultrarot-aktivere Frequenzen auftreten.

a) *Gruppenschwingungen.*

§ 8.

In Tabelle 2 sind die Gruppenfrequenzen (im Sinn von § 7) der hier vermessenen Dikarbonsäuren und vergleichsweise einige von entsprechenden Monokarbonsäuren zusammengestellt. Die

letzteren sind nur dort aufgenommen, wo der Vergleich notwendig erschien und es sich nicht um allgemein bekannte Zuordnungen handelt. Die Ramanspektren der Dikarbonsäuren sind besonders berücksichtigt, wenn sie im festen Zustand gewonnen worden sind. Die Zusammenstellung stellt einen Versuch zur Deutung der gemessenen Absorptionsbanden dar und enthält neben Bekanntem neue Vorschläge, insbesondere in Bezug auf die Deformationsschwingungen.

Zur Anordnung von Tabelle 2 ist folgendes zu bemerken: Spalte 1 gibt die 3-atomige Gruppe, Spalte 2 den Charakter ihrer Schwingungen (2 Valenz- und 1 Deformations-Schwingung). Spalte 3 deutet an, welchen 2-atomigen Gruppen man die betreffenden Valenzschwingungen zuordnen kann (bei den Deformationsschwingungen nicht durchführbar s. § 7).

Jedes der im folgenden einzeln diskutierten 3-atomigen Gruppenmodelle besitzt 2 Valenzschwingungen ν_1 und ν_2 sowie eine Deformationsschwingung δ. Ist das Modell gewinkelt oder linear unsymmetrisch (in Bezug auf die Atome), so sind alle 3 Frequenzen Ultrarot-aktiv und Raman-aktiv (s. z. B. Zusammenstellung bei Kohlrausch[44]); dies trifft bei allen folgenden Modellen zu.

§ 9.

Modell $H\diagup C \diagdown H$:

Die Messgenauigkeit reichte nicht aus, um die beiden Valenzschwingungen zu trennen. Sie fallen stets in die breiten Absorptionsgebiete um 3000 cm^{-1}. Die bekannte Deformationsschwingung bei 1400 cm^{-1} ist bei der in Tabelle 2 angegebenen Propionsäure bisher noch nicht gedeutet worden.

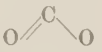
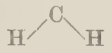
Modell $O\diagup\!\!\diagup C \diagdown O$:

Soweit aus Strukturuntersuchungen bekannt, ist das Gerüst der Karboxylgruppe stets gewinkelt. Seine Gestalt ist vom Zustand der Säure abhängig. In gewissen Fällen — z. B. wenn die Säure ionisiert ist — besitzt es eine vollständig symmetrische Gestalt, die sog. Form von Hantzsch: $O\diagup C \diagdown O$. Beide CO-Bindungen sind hier einander äquivalent. Im festen Zustand sind die Bindungen sicher nicht mehr gleich und die OCO-Gruppe wird in Bezug auf die Halbierende des Winkels OCO unsymmetrisch: $O\diagup C \diagdown\!\!\diagdown O$. Dies folgt aus röntgenographischen Strukturbestimmungen von Säuren. So liefert z. B. die Röntgen-Fourieranalyse

Tabelle 2.

Wellenzahlen der Gruppenfrequenzen in cm^{-1}. (Vergleich mit Ramanspektrum und andern Verbindungen.)

3atomige Gruppe	Art der Schwingung	2atomige Gruppe	Art des Spektrums	Oxalsäure COOH | COOH $2\,H_2O$	Malonsäure COOH | HCH | COOH	Bernsteinsäure COOH | HCH | HCH | COOH	Weinsäure COOH | HCOH | HCOH | COOH	Ameisensäure HCOOH	Essigsäure CH_3COOH	Propionsäure CH_3CH_2COOH
H–C–H	ν_1, ν_2	C—H	UR		2500—2950*	2942 b				
	δ		UR		1410	1400 ± 10				(1419)[9])
			Ra		1417[13])	1409[11]) 1420[14])				(1418)[10])
O=C–O	ν_1	C O	UR	1655—1695*	1696	1641	1703 ± 7	(1740)[17])	(1793)[8])	(1770)[9])
			Ra	1658[14]), 1661[16])	1658[14]), 1738[13])	1654[14])	(1732)[11]), 1740[13])			
	ν_2	C—O	UR	1192 ± 14	1206 ± 7	1275	1176 ± 2	(1093)[17]) (1205)	(1176)[8])	(1127)[9])
			Ra	1261[14]) (1181)[13])	1200[14])	(1132)[11]) (1140)[15])				
	δ			unbekannt						

	ν_1	C=O	Modell							
	ν_2	O—H	s. Modell O—H···x							
C—O—H			UR		1300	1275 ?*	1335—1410		(1266)[8]	(1273)[9]
	δ		Ra		1308[13])	1242 od. 1339[11])	(1279)[11]) (1260)[13])		(1275)[30]) (1281)[12])	(1253)[10])
	ν_1	C—O	s. Modell 							
O—C—H	ν_2	C—H	s. Modell 							
	δ		UR				1243 ?			
O—H···x	ν		UR	2930—3500*	2500—2950*	2942 b	2750—3510*	3080 b[17])	3125 ± 195[8])	3130 b[9])
C—H···x	ν		UR				2750—3510*			

Eingeklammerte Werte: nicht im festen Zustand gemessen.

* Die Frequenz fällt in den angegebenen breiten Absorptionsbereich.

b breit, ? unsichere Zuordnung, ν Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung.

Die nicht in dieser Arbeit gemessenen Werte sind durch Hinweise auf das Literaturregister (hochgestellte Zahlen) gekennzeichnet.

von Oxalsäure-dihydrat nach Brill, Hermann und Peters[15]) für die Abstände und Winkel in der OCO-Gruppe folgende Daten: C—O = 1,28 ÅE., C=O = 1,17 ÅE., $\alpha = 126^0$. Die Untersuchung der Bernsteinsäure von Verweel und MacGillavry[23]) ergibt: C—O = 1,31 ÅE., C=O = 1,28 ÅE. Man erkennt in beiden Fällen die Unsymmetrie, sieht aber zugleich, dass diese bei Oxalsäure grösser ist als bei Bernsteinsäure. Der normale Abstand C—O bei Einfachbindung ist 1,49 ÅE. (s. Stuart[45])) also bedeutend grösser als in der Karboxylgruppe. Das deutet daraufhin, dass die Unsymmetrie längst nicht ihren maximal möglichen Grad erreicht. (Dieser bestände nämlich in einer $O\diagup\!\!\diagdown C\diagdown\!\!\diagup O$-Gruppe mit einer normalen C—O-Distanz und einer normalen C=O-Distanz.

Man kann nun auch vom Schwingungsspektrum her an die Lösung dieses Problems herantreten: Das Modell $O\diagup\!\!\diagdown C\diagdown\!\!\diagup O$ zeigt als Valenzschwingungen einerseits die bekannte, der C=O-Gruppe zugehörige Frequenz bei 1650—1750 cm^{-1} und andererseits eine Frequenz, die der C—O-Gruppe zugeordnet werden kann. Zu den Wellenzahlen der C—O-Schwingung in Tab. 2 ist zu bemerken, dass bei Oxalsäure-dihydrat Überlagerung mit einer H_2O-Bande vorhanden ist. Die höchste Frequenz (1703 cm^{-1}) findet sich bei der Weinsäure. Dies steht in Einklang mit einer Hypothese von Peyches[11]), wonach die C=O-Linie im Ramanspektrum (von Lösungen) bei Oxysäuren (OH-Gruppe) generell höher liegt als bei den entsprechenden Säuren ohne zusätzliche OH-Gruppe (Bernsteinsäure 1643 cm^{-1}). Der starke OH-Dipol in der Nähe scheint die Struktur der Karboxylgruppe (und damit die C=O-Schwingung) zu beeinflussen.

Die C—O-Bande um 1200 cm^{-1} wird nicht von allen Autoren übereinstimmend gedeutet, so bezeichnen Herman und Hofstadter[8]) die Bande 1176 cm^{-1} der Essigsäure als Deformationsschwingung δ (OH) und die Bande bei 1270 cm^{-1} als C—O-Schwingung (in Tab. 2 umgekehrt!). Auch Davies und Sutherland[18]) bevorzugen in einer Diskussion über die Karboxylgruppe eine andere als die gewöhnliche Deutung und vermuten die C—O-Bande bei 1430 cm^{-1}. Mit einer solchen Hypothese lässt sich nämlich der gemessene kleine C—O-Abstand (1,28 ÅE. bei Oxalsäure, 1,31 ÅE. bei Bernsteinsäure) und die Frequenz in Einklang bringen mit der sog. Clark'schen Regel[42]). (Diese Regel bezieht sich allerdings auf Abstand und Grundschwingung *zwei*atomiger Molekeln.)

Hingegen ist zu bemerken, dass von vielen andern Autoren (z.B. Bonner und Hofstadter[17]) die in Tab. 2 gegebene Zuordnung vertreten wird, da sie nicht so stark von der aus andern Verbindungen mit C—O-Gruppe bekannten Frequenz zwischen ~ 1000 und 1100 cm^{-1} (CH_3OH, s. z. B. Kohlrausch[26])) abweicht.

Über den Wert der Deformationsschwingung OCO ist nichts bekannt.

Betrachtet man nun auf Grund der Frequenzverhältnisse noch einmal das Problem der geometrischen Konfiguration der Karboxylgruppe, so muss man von der Voraussetzung ausgehen, ein kleinerer Unterschied der Abstände bedinge einen kleineren Unterschied der Federkonstanten und einen kleineren Unterschied der Frequenzen (und umgekehrt). Dann steht die Tatsache, dass bei der Bernsteinsäure eine aussergewöhnlich hohe C—O-Frequenz (1275 cm^{-1}) und eine aussergewöhnlich tiefe C—O-Frequenz (1643 cm^{-1}, s. Tab. 2) gemessen wurde, in ausgezeichnetem Einklang mit den Angaben über die Abstände von Verweel und Mac Gillavry (l. c.) (C—O = 1,31 ÅE, C=O = 1,28 ÅE.). Auch die C—O-Raman-Linie liegt bei bemerkenswert tiefen Wellenzahlen (1654 cm^{-1}). Es ergibt sich also aus dem Schwingungsspektrum, dass der Grad der Symmetrie der OCO-Gruppe in Bezug auf die Halbierende des Winkels OCO je nach der Säure anscheinend sehr verschieden sein kann.

Modell COH.

Als Bestandteil der Karboxylgruppe tritt diese Kombination bei allen 4 Säuren auf. Insbesondere erscheint sie auch noch in den HCOH-Komplexen der Weinsäure. Die beiden Valenzfrequenzen des Modells entsprechen den Gruppen C—O und O—H. Während die erste schon beim Modell OCO behandelt wurde, ist zu der zweiten zu bemerken, dass infolge Wasserstoffbrückenbildung CO—H···x besondere Verhältnisse vorliegen. Sie wird in § 10 und bei der Besprechung der einzelnen Säuren diskutiert werden.

Von Interesse ist nun die Deformationsschwingung. Man kann, um einen Anhaltspunkt für ihre Frequenz zu kriegen, die Alkohole (Gruppe C—O—H) betrachten. Sie zeigen neben der Bande bei 1100 cm^{-1}, die dort sicher als C—O-Valenzschwingung aufzufassen ist, noch weitere Banden im Gebiet 1250—1650 cm^{-1} (s. z. B. bei Schaefer und Matossi[27])). Im Ramaneffekt ist nach Peyches[11]) eine Linie bei 1270 cm^{-1} für die Alkohole typisch. In einer Zusammenstellung von Kohlrausch[46]) findet man analoge

Linien zwischen 1200 und 1350 cm^{-1}. Die Wellenzahlen in den genannten Bereichen müssen zum mindesten teilweise der COH-Gruppe und zwar ihrer Deformationsschwingung zugeschrieben werden. Da im Ramaneffekt lediglich das Gebiet 1200—1360 cm^{-1} als für die Alkohole typisch angesehen wird, kann die Wellenzahl der genannten Deformationsschwingung nur in diesem Intervall liegen. (Im höherfrequenten Teil des im Ultrarot angegebenen Gebiets liegt die Deformationsschwingung der schon behandelten Gruppe HCH, die bei den gewöhnlichen Alkoholen auch vorhanden ist.)

Die in Tab. 2 als Deformationsschwingungen COH angegebenen Zahlen fallen in diesen Bereich 1200—1360 cm^{-1}. Es ist zu beachten, dass nicht nur im hier gemessenen Ultrarotspektrum der Dikarbonsäuren, sondern auch bei den entsprechenden einbasischen Säuren und im Ramaneffekt um 1300 cm^{-1} Banden und Linien auftreten, die bisher meistens noch nicht gedeutet worden sind (Daten und Literatur in Tabelle 2). Von diesen Banden ist von den betreffenden Autoren nur eine einzige einer bestimmten Schwingung zugeordnet worden: wie schon im Abschnitt über das OCO-Modell erwähnt, bevorzugen Herman und Hofstadter[8])[9]) bei Essigsäure die Deutung von 1266 cm^{-1} als C—O-Schwingung und entsprechend von 1176 cm^{-1} als δ(COH) (während in Tab. 2 die umgekehrte Deutung angegeben ist).

Es ist übrigens anzunehmen, dass bei den Säuren die Wasserstoffbrücken COH $\cdots x$ die Frequenz der δ(COH) beeinflussen und dass diese deshalb mit der bei den Alkoholen gefundenen nicht genau übereinstimmt. Eine solche Vermutung wurde von Freymann[37]) ausgesprochen. Er nimmt auf Grund von Messungen einiger Autoren an, die „gestörte" Deformationsschwingung liege etwa im Gebiet 1250—1300 cm^{-1}. Dies stimmt mit der in Tab. 2 gegebenen Zuordnung ausgezeichnet überein.

Modell HCO.

Die Gruppe HCO tritt nur bei Weinsäure in der Kombination HCOH auf. Auch hier ist wiederum die Deformationsschwingung von Hauptinteresse, da die beiden Valenzschwingungen im wesentlichen zu den Gruppen C—H und C—O gehören und schon behandelt worden sind. Über diese Deformationsschwingung ist nichts näheres bekannt. Da es plausibel ist, dass sie sich nicht sehr von der Deformationsschwingung COH unterscheidet, kann man die Bande 1243 cm^{-1} der Weinsäure so interpretieren.

§ 10. Wasserstoffbrücken: Modell OH ··· x und CH ··· x.

Weil die Karbonsäuren leicht mit Hilfe von Wasserstoffbrücken assoziieren, wurden diese Modelle von vornherein auch in die Tabelle 2 aufgenommen. Das Auftreten der Brücken bestätigt sich hier durch das auffällige Fehlen der Absorption bei 3500—3600 cm^{-1}, für die die OH-Valenzschwingung verantwortlich ist. Die Messungen von Bonner, Herman und Hofstadter[8)9)17)] einerseits und von Davies und Sutherland[18)] andererseits haben nämlich an den monomeren und dimeren Dämpfen von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gezeigt, dass eine Absorptionsbande bei 3000—3500 cm^{-1} für die Wasserstoffbrücken O—H ··· O typisch ist. Da beim Auftreten dieser Assoziationsbande die normale OH-Bande fehlt, stellt sie nur eine verschobene OH-Bande dar. Durch die zusätzliche, sehr schwache Bindung des Protons an ein anderes Atom wird die gewöhnliche O—H-Bindung abgeschwächt, so dass eine Frequenzverminderung eintritt. Bei vielen Säuren ist nun die Verschiebung der OH-Bande so gross, dass sie mit der C—H-Bande praktisch zusammenfällt (s. Fox und Martin[28)30)] und Herman und Hofstadter[29)]). In solchen Fällen scheint die OH-Bande dann vollständig zu fehlen.

Die eigentliche Grundfrequenz der Wasserstoffbrücke muss (nach Angaben von Matossi[31)]) wegen der kleinen Federkonstanten in einem ganz andern Spektralbereich liegen (bei etwa 20 μ oder noch höher).

Es ist plausibel, dass die Brücken C—H ··· x (wo x z. B. gleich O) zu ähnlichen Effekten führen wie die Brücken O—H ··· x.

b) Diskussion der 4 Säuren.

§ 11. Oxalsäure-dihydrat. $HOOC—COOH \cdot 2H_2O$.

Die Struktur von Oxalsäure-dihydrat ist in röntgenographischen Arbeiten von Zachariasen[32)], Robertson und Woodward[33)] und Brill, Herman und Peters[15)] untersucht worden. Die Röntgen-Fourier-Analyse der letztgenannten Autoren liefert folgendes Bild: im Kristall sind Oxalationen $(C_2O_4)^-$, Hydroxoniumionen $(H_3O)^+$ und dazwischen Wasserstoffbrücken OH ··· O vorhanden. Ein „Strukturelement", aus welchen sich das Gitter zusammensetzt, ist in Fig. 9 dargestellt. (Dabei ist zu beachten, dass die Fourier-Analyse den genauen Ort der H-Atome nicht liefert.) Das Oxalation besitzt eine Art hantelförmiger Gestalt von folgenden Dimensionen: C=O = 1,17 ÅE., C—O = 1,28 ÅE., C—C = 1,53 ÅE., $\alpha = 126^0$. Die schon in § 9 erwähnte Unsym-

metrie der OCO-Gruppe ist also deutlich ausgeprägt. Während der Abstand des doppeltgebundenen O_{II} von C einen Mittelwert sonst bekannter Werte (Formaldehyd 1,15—1,21 ÅE., s. STUART[45]) darstellt, ist der Abstand des einfachgebundenen O_I stark vermindert (normal 1,43—1,49 ÅE., s. STUART[45]).

Die Distanzen der O-Atome der Oxalatgruppe von den O-Atomen der H_3O-Ionen haben die Werte $O_{II} \cdots O = 2{,}90$ ÅE., $O_I \cdots O = 2{,}51$ ÅE. Da einer der Abstände besonders klein ist, vermutet man sofort dort eine Wasserstoffbrücke. Die kommt auch in der Fourier-Analyse zum Ausdruck. Der Wert 2,5 ÅE. ist normal für H-Brücken. (Die geometrische Anordnung dieser Brücken wurde von BERNAL und MEGAW[41]) diskutiert.)

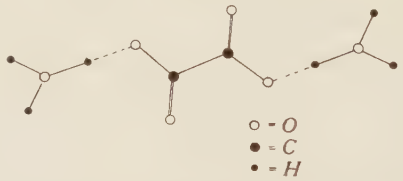


Fig. 9.
Struktur-„Element" von Oxalsäure-dihydrat.

Da die Brückenbildung an den H_3O-Gruppen genau derjenigen bei der Assoziation der H_2O-Molekeln im flüssigen Wasser gleicht, ist anzunehmen, dass sich diese Gruppen nicht wesentlich von Wasser unterscheiden.

In Fig. 10 sind die Ultrarotbanden und die Ramanlinien von Oxalsäure-dihydrat zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das Spektrum der Grundschwingungen des flüssigen (mit H-Brücken assoziierten) Wassers eingezeichnet worden (Lit. s. Fig.). Der Raman-Effekt wurde u. a. von ANAND[14]), ANANTAKRISHNAN[36]) und ANGUS und LECKIE[37]) gemessen. Da die verschiedenen Angaben teilweise erhebliche Abweichungen von einander zeigen, sind die Resultate aller drei Arbeiten berücksichtigt worden. (Eine erste Messung von HIBBEN[38]) stimmt nicht gut mit den neuern Ergebnissen überein.) RAO[39]) fand an Oxalsäure (unklar ob Dihydrat) ungefähr dieselben Linien wie ANGUS und LECKIE (l. c.).

Im Ultrarotspektrum zeigt sich von 2950—3500 cm^{-1} ein breites Absorptionsgebiet mit 2 schwach ausgeprägten Maximis. Da keine OH-Gruppen vorhanden sind, muss für das ganze Gebiet die OH-Gruppe verantwortlich sein. Dies ist auch zu erwarten, denn die H-Brücken verlagern ja die OH-Banden nach kleineren Frequenzen (s. § 10). Die Absorption beginnt aber schon im Gebiet der unge-

störten OH-Bande, und das zeigt deutlich, dass in der H_3O-Gruppe noch — voraussichtlich 2 — relativ ungestörte OH-Oszillatoren vorhanden sind, oder mit andern Worten, dass sich diese Gruppe doch noch sehr ähnlich wie Wasser verhält. Diese Mehrzahl von OH-Gruppen wirkt auch bandenverbreiternd. (Im Ramanspektrum ist die Aufspaltung von ANANTAKRISHNAN (l. c.) gemessen worden.) Das höherfrequente Maximum gehört also anscheinend zu den 2 gewöhnlichen OH-Gruppen von H_3O und das niederfrequente Maximum zu der durch die Brücke an C_2O_4 gebundenen OH-Gruppe von H_3O.

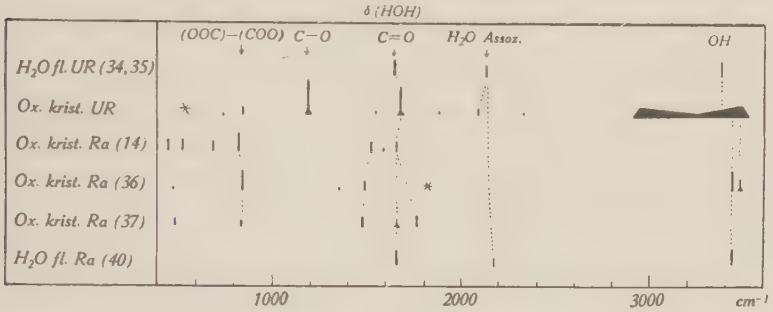


Fig. 10.

Schwingungsspektrum von Oxalsäure-dihydrat. In den Gebieten * wurde nicht gemessen. (Literatur: eingeklammerte Zahlen.)

Kombinations- und Oberschwingungen von HOH sind von PASSERINI[48]) und von V. ARKEL und FRITZIUS[49]) in der Ultrarotabsorption bei 1,468 μ und 1,967 μ resp. bei 6730 und 5090 cm^{-1} gemessen worden. Diese (gewöhnlichen) Wasserbanden zeigen viel kleinere Absorption als die Grundschwingungen und konnten deshalb in der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt werden.

Die schwache Bande bei 2085 cm^{-1} stimmt ziemlich gut mit der „Assoziationsbande" des flüssigen Wassers bei 2130 cm^{-1} überein. Die Herkunft dieser Bande, die auch im Ramanspektrum auftritt, ist noch nicht völlig geklärt. Nach CROSS, BURNHAM und LEIGHTON[40]) ist hier eine Kombinationsfrequenz zwischen der bekannten Deformationsschwingung bei 6,1 μ und einer sehr langwelligen Rotationsfrequenz zu erwarten. Das Auftreten der Bande bei Oxalsäure-dihydrat ist wieder ein Hinweis auf die Wasserähnlichkeit der H_3O-Gruppen.

Die ungewöhnlich breite Bande bei 1655—1695 cm^{-1} ist wohl als Überlagerung der C=O-Bande und der δ (HOH)-Bande aufzufassen. Beide Banden sind zu erwarten. Auch die eigenartige Verdoppelung der C=O-Frequenz im Ramaneffekt, die von ANGUS

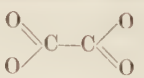
und Leckie (l. c.) in Übereinstimmung mit Rao (l. c.) angegeben wird, lässt sich vielleicht durch das Nebeneinander der C=O-Linie und der δ (HOH)-Linie erklären.

Der schwachen Bande bei 1546 cm^{-1} entsprechen im Ramanspektrum starke Linien im Gebiet um 1500 cm^{-1}. Das Auftreten solcher Wellenzahlen ist ungeklärt. Eine Alternative wäre, sie der C—O-Bindung zuzuordnen, deren Frequenz ja von einigen Autoren bis über 1400 cm^{-1} verlegt wird (s. § 9). Eine solche Vermutung steht aber im Widerspruch mit dem Auftreten der intensiven Ultrarotbande bei 1192 cm^{-1}, die etwa so gedeutet werden muss. Es besteht auch die Möglichkeit, dass im Gebiet um 1500 cm^{-1} eine Deformationsschwingung der H_3O-Gruppe vorhanden ist. Jedoch ist darüber nichts bekannt.

Die schon erwähnte starke Absorptionsbande 1192 cm^{-1} wird man von vornherein in Analogie zu den andern Säuren (s. § 9) eindeutig als C—O-Bande auffassen. Schwerwiegend ist allerdings, dass diese Bande im Ramaneffekt vollkommen fehlt. Möglicherweise zeigt die Oxalatgruppe Normalschwingungen, die nur ultrarotaktiv sind, dann wird bei einer solchen Bande die Zuordnung zu C—O aber kaum zutreffen. Hier muss betont werden, dass es — obschon alle Autoren in diesem Punkt übereinstimmen — durchaus ungewöhnlich ist, dass im Ramanspektrum der Oxalsäure am Ort der C—O-Schwingung keine Linie festgestellt werden kann.

Eine bessere Übereinstimmung von Ultrarot- und Ramanspektrum ist bei den Banden und Linien bei 850 cm^{-1} vorhanden. Rao (l. c.) hat sie als Schwingung der beiden Karboxylgruppen als Ganzes gegeneinander aufgefasst. Dies ist eine zum Symmetriezentrum der C_2O_4-Gruppe symmetrische Normalschwingung, ist also stark Raman-aktiv. Im Einklang damit beobachtet man im Ramanspektrum eine grosse und im Ultrarotspektrum eine kleine Relativintensität (3 gegenüber 10 der C=O- und 15 der C—O-Bande). Berechnet man die Frequenz eines 2-Massenmodells (OOC)—(COO) unter Zugrundelegung einer Federkonstante von $3{,}6—3{,}9 \cdot 10^5$ dyn cm^{-1} (Kohlrausch) [19]) für die C—C-Bindung, so findet man einen Bereich von 780—920 cm^{-1} für die Schwingung der als starr aufgefassten Karboxylgruppe gegeneinander. Da die gemessenen Wellenzahlen sehr schön in dieses Intervall fallen, darf man die angegebene Deutung als gutbegründet bezeichnen*).

*) Wegen der Schwierigkeiten und Widersprüche, die im Spektrum von Oxalsäure-dihydrat auftreten, scheint es angebracht, die Normalschwingungen der Oxalatgruppe als Ganzes zu betrachten. Man geht also von folgendem ebenen Modell



§ 12. Malonsäure. $HOOC—CH_2—COOH$.

Von der Struktur sind nur die Dimensionen der Elementarzelle nach Dupré la Tour[20]) bekannt. In Fig. 11 ist zum Vergleich mit dem Ultrarotspektrum der Ramaneffekt an Malonsäurekristallen nach Anand[14]) eingezeichnet. Der Vollständigkeit halber ist auch noch das Ramanspektrum einer wässerigen Lösung von Malonsäure nach Edsall[13]) in die Figur aufgenommen worden. Die punktierten Strecken deuten eine gegenseitige Zuordnung der Banden und Linien an. Es ist auffällig, dass in einigen Fällen das Ramanspektrum der Lösung der Ultrarotabsorption besser entspricht als das der Kristalle.

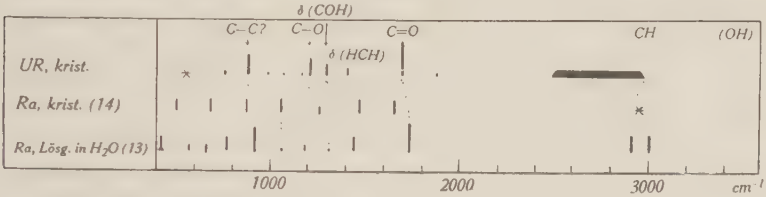
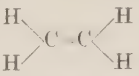


Fig. 11.
Schwingungsspektrum von Malonsäure (Literatur: eingeklammerte Zahlen). In den Gebieten * wurde nicht gemessen.

Wiederum ist das Fehlen der OH-Bande (bei ~ 3600 cm^{-1}) bemerkenswert. Sie ist anscheinend bis in das breite Absorptionsgebiet 2500—2950 cm^{-1} verschoben, d. h. die H-Atome der OH-Gruppen sind mit Wasserstoffbrücken an andere Atome gebunden (s. § 10). Vermutlich stellen diese Wasserstoffbrücken den Zusammenhang zwischen den Molekeln im Kristall her.

Auch im Ramanspektrum der Lösung ist die Verdoppelung der CH-Linie vielleicht nicht als symmetrische und antisymmetrische

aus, das noch nie vollständig rechnerisch erfasst worden ist. Dieses Modell besitzt neben den bekannten — wahrscheinlich nur leicht veränderten — „innern" Schwingungen des OCO-Modells (s. § 9) noch die oben erwähnte Valenzschwingung der beiden OCO-Gruppen als Ganzes gegeneinander und eine Anzahl weiterer Normalschwingungen. (Im ganzen 12.) Um einen Überblick zu bekommen, greift man auf Untersuchungen an Modellen höherer Symmetrie, z. B. am Äthylen zurück.



Eine Rechnung auf Grund der Ansätze von Manneback und Verleysen[47]) zeigte dass die Säkulardeterminante 12. Ordnung wie erwartet in 2 Determinanten 6. Ordnung zerfällt. Dem entsprechen 2 Arten von Normalschwingungen; symmetrische und antisymmetrische in Bezug auf das Symmetriezentrum der Oxalatgruppe. Da über die Konstanten zu wenig bekannt ist, lassen sich aber die Frequenzen nicht ohne weiteres berechnen.

Valenzschwingung von HCH, sondern als C—H- und verschobene OH-Linie aufzufassen.

Die Zuordnung der Banden 1696 cm^{-1}, 1410, 1300 und 1206 cm^{-1} folgt aus den Überlegungen des § 9 (s. Tab. 2, Gruppenschwingungen) und ist in Fig. 11 angegeben. Bei der C—O-Bande bei 1206 cm^{-1} ist die starke Verschiebung im Ramanspektrum nach Anand (l. c.) bemerkenswert.

Die Bande bei 894 cm^{-1} kann wohl ohne weiteres als eine „Gerüstschwingung", d. h. einer Schwingung der Gruppen OCOH resp. HCH als Ganzes gegeneinander angesprochen werden (in Fig. 11 durch C—C bezeichnet). Sie erscheint auch im Ramaneffekt sehr stark.

§ 13. Bernsteinsäure. $HOOC—CH_2—CH_2—COOH$.

Aus den Untersuchungen von Dupré la Tour[20] [21]) und insbesondere von Yardley[22]) und Verweel und MacGillavry[23]) folgt, dass die Molekeln im Kristall gut erhalten bleiben. Die 4 C-Atome besitzen eine typische Anordnung und sitzen auf den 4 Ecken eines Tetraeders (vgl. auch Weinsäure § 14). Es wurden folgende Abstände zwischen den Atomen bestimmt: C—C = 1,54 ÅE., C—O = 1,31 ÅE., C=O = 1,28 ÅE.

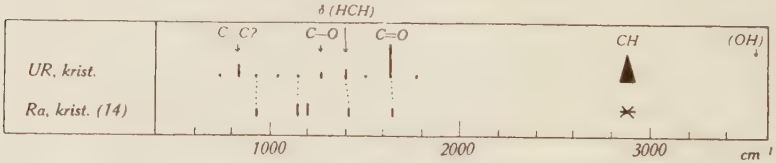


Fig. 12.

Schwingungsspektrum von Bernsteinsäure. In den Gebieten * wurde nicht gemessen. (Literatur: eingeklammerte Zahlen.)

Der Vergleich von Absorptionspektrum und Ramaneffekt an Kristallen[14]) ist in Fig. 12 dargestellt.

Die Herkunft des schwachen Anstiegs der Absorption gegen hohe Frequenzen, der sich schon unter 3000 cm^{-1} bemerkbar macht, ist etwas unklar. (Vielleicht liegt hier schon ein Teil des Elektronenbandenspektrums.) Die OH-Bande ist verschoben und zwar gerade bis an den Ort der CH-Bande (s. a. § 10). Sie bilden zusammen das Absorptionsgebiet um 2950 cm^{-1}. Auch im Bernsteinsäure-Kristall scheinen also die Molekeln durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft zu sein.

Die Bande bei 1641 cm^{-1} (C=O) ist bereits in § 9 ausführlicher diskutiert. Ebenso wurde die Bande bei 1275 cm^{-1} erwähnt und in § 9 als C—O-Bande gedeutet. Bevorzugt man nämlich die andere, an sich mögliche, Zuordnung zu δ(COH), so bleibt für C—O nur die schwache, ganz unsichere Bande bei 1150 cm^{-1} was kaum angängig ist. Es besteht auch die Möglichkeit, die Bande 1275 cm^{-1} als Überlagerung zweier Banden, nämlich der etwas niedrigeren von C—O und der etwas höheren von δ(COH) aufzufassen, und dies wird wohl am ehesten zutreffen.

Hier ist noch zu erwähnen, dass bei Messungen des Raman-effektes von wässeriger Bernsteinsäure-Lösung nach Peyches[11]) neben der C=O-Frequenz um 1640 cm^{-1} noch eine andere breite Ramanlinie bei 1700 cm^{-1} auftritt, die ebenfalls der Gruppe C=O zugeschrieben und unter Annahme von 2 Strukturmöglichkeiten der Molekel in Lösung erklärt wird. (Es könnte sich grundsätzlich bei einer solchen Verdoppelung auch um eine Aufspaltung infolge Resonanz der beiden OCO-Gruppen handeln.)

Bei der Bande 834 cm^{-1} liegt wahrscheinlich eine Schwingung der CH_2- und COOH-Gruppen gegeneinander längs der C—C-Bindung vor.

§ 14. *d*-Weinsäure. HOOC—HCOH—HCOH—COOH

Aus der Röntgenanalyse der *d*- und *l*-Weinsäure von Astbury[24]) (deren kristallographische Daten durch Reis und Schneider[25]) sehr gut bestätigt worden sind) ergibt sich, dass auch hier wie bei der Bernsteinsäure (§ 13) die 4 C-Atome die 4 Ecken eines Tetraeders oder anders ausgedrückt 4 von 8 Ecken eines Parallelepipeds abwechslungsweise besetzen (s. Fig. 13).

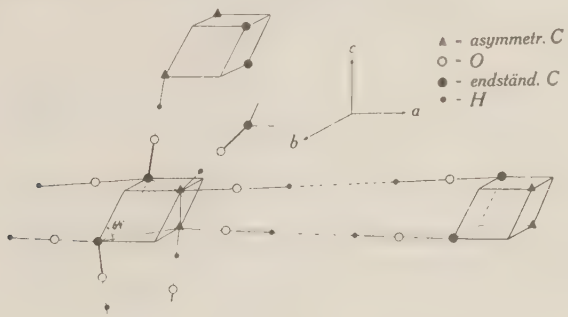


Fig. 13.
Struktur der *d*-Weinsäure. Zusammenbau der „*C*-Zellen".

Dieses Parallelepiped — im folgenden C-Zelle genannt — unterscheidet die *d*- von der *l*-Weinsäure durch den Drehungssinn,

wenn man von der Ebene der asymmetrischen zur Ebene der „endständigen" C-Atome übergeht. Als wesentliches Resultat ergibt sich wiederum, dass der Kristall aus einzelnen Molekeln (C-Zellen, 2 pro Elementarzelle) zusammengesetzt ist, die nur lose aneinandergekoppelt sind. Ausserdem findet Astbury (l. c.), dass sich alle 4 COH-Gruppen einer Molekel gleichartig verhalten: Die COH der Karboxylgruppen und die „mittelständigen" COH bilden nämlich eine Art Brücken zwischen den C-Zellen (s. Fig. 13) in Richtung der *a*-Achse.

In Fig. 14 sind die in Ultrarotabsorption an Kristallen und im Ramaneffekt an wässeriger Lösung nach Edsall[13]) und Peychès[11])) gemessenen Wellenzahlen zusammengestellt. Hierzu ist zu bemerken, dass bei diesem Vergleich die Übereinstimmung gerade in allen Punkten, wo es sich um typische Kristalleigenschaften handelt, versagen muss.

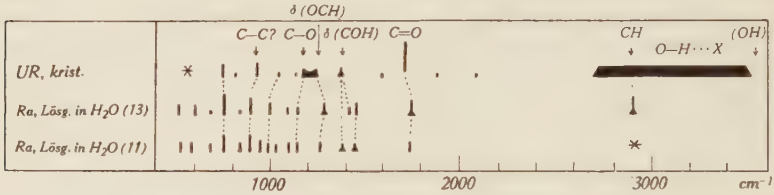


Fig. 14.

Schwingungsspektrum von *d*-Weinsäure. In den Gebieten * wurde nicht gemessen. (Literatur: eingeklammerte Zahlen.)

Im Absorptionsspektrum fällt wieder das breite Gebiet 2750—3500 cm^{-1} auf. Es erstreckt sich vom Ort der OH-Bande bis weit über die normale CH-Bande und wird durch Überlagerung von Assoziationsbanden (Wasserstoffbrücken § 10) und CH-Bande verursacht.

Die Frage, wo diese Wasserstoffbrücken im Kristall zu lokalisieren seien, ist anhand der Struktur nach Astbury (l. c.) leicht zu beantworten:

1. Verbindung zwischen den COH-Gruppen zweier benachbarter C-Zellen in Richtung der *a*-Achse.
2. Verbindung zwischen C=O und C—H von 2 C-Zellen ungefähr in Richtung der Diagonalen in der *b*,*c*-Ebene (s. Fig. 13).

Man hat also hier 2 Typen von Wasserstoffbrücken zu unterscheiden:

1. >C—O—H · · · H—O—C< und 2. >C=O · · · H—C<.

Es ist möglich, dass sich Typ 1 und Typ 2 spektroskopisch durch

verschieden starke Verschiebung der OH-Bande unterscheiden, und dass dadurch die grosse Breite des Absorptionsgebietes 2750—3500 cm^{-1} zustande kommt.

Bei der diffusen Bande 1335—1410 cm^{-1} handelt es sich wohl um eine Überlagerung von Deformationsschwingungen δ (COH), die sich infolge der beiden Typen der Wasserstoffbrücke ein wenig voneinander unterschieden. Auch im Ramaneffekt liegt an diesem Ort eine sehr diffuse Linie.

Wie die Zuordnung in Fig. 14 (nach § 8—10) zeigt, gibt es nur *eine* Bande (bei 1176 cm^{-1}) die man ohne weiteres als C—O-Bande auffassen kann. Es lässt sich also spektroskopisch anscheinend kein Unterschied feststellen zwischen der C—O-Bindung in den Karboxylgruppen und der C—O-Bindung in den „mittelständigen" COH-Gruppen. (Nach § 9 könnte man einen solchen Unterschied vermuten.) Dieser Tatbestand steht im Einklang mit dem oben erwähnten strukturellen Befund über die COH-Gruppen. Die starke Bande bei 930 cm^{-1} ist wahrscheinlich einer Schwingung der Gruppen COOH resp. HCOH gegeneinander an der C—C-Bindung zu verdanken.

Zum Schluss ist es mir ein Bedürfnis, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach für sein stets förderndes Interesse und die freundliche Überlassung der Institutsmittel und Herrn Prof. Dr. M. Wehrli für die Anregung zu dieser Arbeit und für mancherlei wichtige Ratschläge während ihres Fortgangs den herzlichsten Dank auszusprechen.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

Literatur-Register.

[1]) H. Körner, Z. f. Phys. **94**, 801, 1935.
[2]) H. Staub, H.P.A. **7**, 1, 1934.
[3]) G. Busch, H.P.A. **6**, 315, 1933.
[4]) G. Laski u. S. Tolksdorf, Naturwiss. **14**, 21, 1926.
[5]) S. Tolksdorf, Z. f. phys. Ch. **132**, 181, 1928.
[6]) R. B. Barnes und L. G. Bonner, J. Opt. Soc. Amer. **26**, 430, 1936.
[7]) Cl. Schäfer und R. Kern, Z. f. Phys. **78**, 609, 1932.
[8]) R. C. Herman und R. Hofstadter, J. chem. phys. **6**, 534, 1938.
[9]) R. C. Herman und R. Hofstadter, J. chem. phys. **7**, 460, 1939.
[10]) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und K. Pongratz, Z. f. phys. Ch. (B) **21**, 242, 1933.
[11]) I. Peychès, Bull. soc. chim. France [5] **2**, 2195, 1934.
[12]) W. Engler, Z. f. phys. Ch. (B) **32**, 471, 1936.
[13]) J. T. Edsall, J. chem. phys. **5**, 508, 1937.
[14]) B. Anand, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **4**, 603, 1936.
[15]) P. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Naturwiss. **27**, 677, 1939.

[16]) W. R. Angus und A. H. Leckie, J. chem. phys. **4**, 83, 434, 1936.
[17]) L. G. Bonner und R. Hofstadter, J. chem. phys. **6**, 531, 1938.
[18]) M. M. Davies und G. B. B. M. Sutherland, J. chem. phys. **6**, 755, 1938.
[19]) K. W. F. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt", Erg.-Bd., Springer 1938, p. 133.
[20]) F. Dupré la Tour, Comptes Rend. **193**, 180, 1931.
[21]) F. Dupré la Tour, Comptes Rend. **191**, 1348, 1930.
[22]) K. Yardley, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 451, 1924.
[23]) H. J. Verweel und C. H. MacGillavry, Nature (London) **142**, 161, 1938.
[24]) W. T. Astbury, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 506, 1923.
[25]) Reis und Schneider, Z. f. Kristallogr. **69**, 62, 1928.
[26]) K. W. F. Kohlrausch, l. c. 19, p. 127ff.
[27]) Cl. Schäfer und F. Matossi, „Das ultrarote Spektrum" Berlin 1930, p. 227.
[28]) J. J. Fox und A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. London (A) **162**, 419, 1937.
[29]) R. C. Herman und R. Hofstadter, J. chem. phys. **6**, 110, 1938.
[30]) J. J. Fox und A. E. Martin, Nature (London) **143**, 199, 1939.
[31]) F. Matossi, Ergebn. Exakt. Naturwiss. **17** (Berlin 1938), p. 115.
[32]) Zachariasen, Z. f. Kristallogr. **89**, 442, 1934; Bull. amer. phys. soc. **9**, 23 (1934).
[33]) J. M. Robertson und I. Woodward, J. chem. soc. London **1936**, 1817.
[34]) E. Aschkinass, Wied. Ann. **55**, 401, 1895.
[35]) J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 486, 1922.
[36]) R. Anantakrishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **5**, 200, 1937.
[37]) R. Freymann, J. de Physique et Rad. **9**, 523, 1938.
[38]) J. H. Hibben, J. chem. phys. **3**, 675, 1935.
[39]) S. Rao, Z. f. Phys. **94**, 536, 1935.
[40]) P. Cross, J. Burnham und P. Leighton, J. amer. chem. soc. **59**, 1134, 1937.
[41]) J. D. Bernal und H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. London (A) **151**, 384, 1935.
[42]) C. H. D. Clark, Phil. Mag. (7) **18**, 459, 1934.
[43]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, p. 42.
[44]) K. W. F. Kohlrausch, l. c. 19, p. 66.
[45]) H. A. Stuart, „Molekülstruktur" Berlin 1934, p. 79.
[46]) K. W. F. Kohlrausch, l. c. 19, p. 146.
[47]) C. Manneback und A. Verleysen, Ann. Soc. Sci. Bruxelles (B) **56**, 349 (1936); **57**, 31 (1937); Nature (London) **138**, 367, 1936.
[48]) L. Passerini, Gazz. chim. ital. **65**, 502, 1935.
[49]) A. van Arkel und C. Fritzius, Trav. chim. pays bas **50**, 1035, 1931.
[50]) H. Schmidt, Ann. d. Phys. **29**, 1003, 1909.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Prof. Dr. Friedrich Fichter, pens. Ordinarius für anorg. Chemie in Basel, und seiner Gattin Marie geb. Bernoulli, wurde ich, Rudolf Leonhard Daniel Fichter, am 26. März 1914 in meiner Vaterstadt Basel geboren. Nach Absolvierung der Primarschule besuchte ich das humanistische Gymnasium in Basel von 1924 bis 1932 und verliess es mit der Eidg. Maturität, Typus A. Seitdem studiere ich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. 1936 bestand ich die fachwissenschaftliche und nach einjährigem Kurs am hiesigen Lehrerseminar 1938 die pädagogische Prüfung für das Lehramt an oberen Schulen in den Fächern Physik, Mathematik und Chemie. Das Nebenfachexamen in Theoretischer Physik legte ich 1937, diejenigen in Astronomie und Mathematik 1938 ab. Seit Herbst 1938 beschäftigte ich mich unter mehrmonatigem Unterbruch infolge Militärdienst mit der vorliegenden Dissertation. Ihre Leitung wurde 1939 durch Herrn Prof. Dr. M. Wehrli übernommen. Seit 1. Januar 1938 bin ich 3. Assistent an der Physikalischen Anstalt.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Proff. und Drs.: A. Bernoulli, E. Bodewig, P. Buchner, F. Fichter, R. Flatt (sen.), H. Gschwind, P. Häberlin, A. Hagenbach, M. Knapp, W. Matthies, E. Miescher, H. Mohler, T. Niethammer, A. Ostrowski, H. Rupe, O. Spiess, M. Wehrli, H. Zickendraht.